

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

### Задача 11-1. «Монооксид дигидрогена».

#### *Рекомендации к решению и оценке:*

В избытке щелочи способны растворяться гидроксиды амфотерных металлов – Zn, Be, Al, Pb и т.д. Признаки реакций опытов 2 и 3 позволяют определить катион в составе кристаллогидрата –  $Al^{3+}$ . Гидроксид алюминия не растворяется в избытке аммиака, а при добавлении сульфида натрия наблюдается полный гидролиз сульфида алюминия (опыт 3).

Опыт 4 – качественная реакция на нитрат-ион. Подсказкой является признак реакции – выделение бурого газа  $NO_2$ .

Таким образом, речь идет о кристаллогидрате  $Al(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ .

Уравнения реакций (для реакций в растворе кристаллизационная вода опущена):

- 1)  $Al(NO_3)_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaNO_3$
- 2)  $Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$  или  $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$
- 3)  $Al(NO_3)_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3 + 3NH_4NO_3$
- 4)  $2Al(NO_3)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaNO_3$
- 5)  $4Al(NO_3)_3 + 6H_2SO_4 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 6NO_2 + 2Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

В опыте 5 описан один из методов определения воды в веществах. Метод основан на взаимодействии веществ с карбидом (ацетиленидом) кальция, перевод ацетилена в ацетальдегид и его последующее титрование  $KMnO_4$ .

Уравнения реакций:

- 6)  $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$
- 7)  $C_2H_2 + H_2O = CH_3CHO$
- 8)  $5CH_3CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5CH_3COOH$

Для установления содержания кристаллизационной воды начнем расчет с последней реакции. Можем найти количество  $KMnO_4$ , зная его молярную концентрацию, а затем количество уксусного альдегида по уравнению реакции:

$$n(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,1082 \cdot 0,00585 = 6,3294 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = n(\text{KMnO}_4) \cdot 5/2 = 6,3294 \cdot 10^{-4} \cdot 5/2 = 1,5824 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

Зная количество альдегида, можем найти количество воды, а затем массу воды в составе навески кристаллогидрата нитрата алюминия:

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,5824 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot 1,5824 \cdot 10^{-3} = 3,1648 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 3,1648 \cdot 10^{-3} \cdot 18 = 0,05697 \text{ (г)}$$

Зная массу воды в составе навески кристаллогидрата, можно найти массу чистой соли, а затем установить, в каком мольном соотношении находятся соль и вода в составе вещества – это и будет состав кристаллогидрата.

$$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 0,1319 - 0,05697 = 0,07493 \text{ (г)}$$

$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) / M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,07493 / 213 = 3,5178 \cdot 10^{-4}$$

(моль)

$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) : n(\text{H}_2\text{O})$$

$$3,5178 \cdot 10^{-4} : 3,1648 \cdot 10^{-3} \mid : 3,5178 \cdot 10^{-4}$$

1 : 9

Таким образом, конечная формула кристаллогидрата  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Моноксид дигидрогена – это вода. Формула  $\text{H}_2\text{O}$ .

За определение катиона в составе соли

– 2 балла

За определение аниона в составе соли

– 1 балл

За нахождение количества  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и воды – по 1 баллу, всего

– 3 балла

За нахождение массы воды в составе навески кристаллогидрата

– 1 балл

За нахождение массы безводной соли в составе навески кристаллогидрата

– 1 балл

За установление конечной формулы соли

– 3 балла

За написание уравнений реакций с участием соли – по 1 баллу, всего

– 5 баллов

За написание уравнений реакций определения воды – по 1 баллу, всего

– 3 балла

За название монооксида дигидрогена

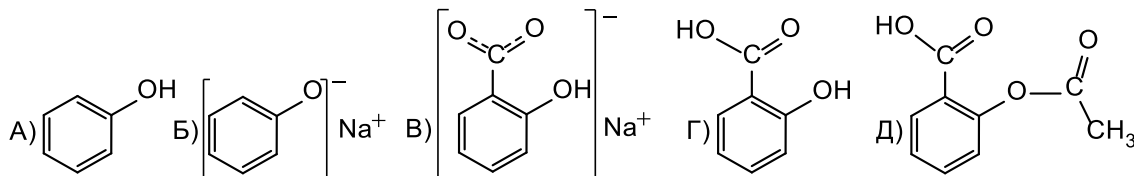
– 1 балл

**Максимальное число баллов за задачу**

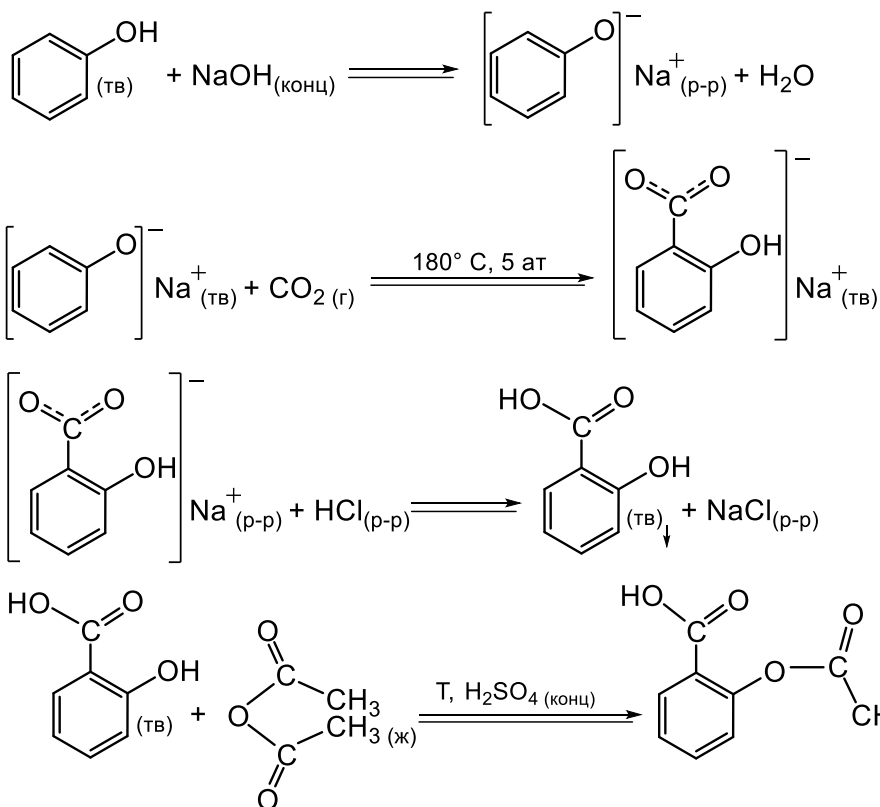
**– 20 баллов**

### Задача 11-2. «Белые кристаллы». Рекомендации к решению и оценке:

1. (А) – фенол, (Б) – фенолят натрия, (В) – 2-гидроксibenзоат натрия или салицилат натрия, (Г) – 2-гидроксibenзойная кислота или салициловая кислота, (Д) – 2-ацетилоксибензойная кислота или ацетилсалициловая кислота. Графические формулы, соответственно:

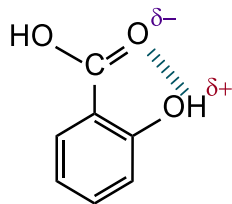


## 2. Уравнения соответствующих реакций:



3. Ацетилсалициловая кислота обладает следующим фармакологическим действием: антиагрегационным, анальгезирующим, жаропонижающим, противовоспалительным.

4. Салициловая кислота имеет малую растворимость по двум причинам. Во-первых, в составе молекулы имеется ароматическая система, которая проявляет гидрофобные свойства из-за слабо полярных С-Н связей в кольце. Во-вторых, образование внутримолекулярных водородных связей препятствует сольватации молекулы кислоты молекулами воды, что снижает растворимость вещества.



5. Концентрированная серная кислота протонирует карбоксильный атом кислорода в уксусном ангидриде, что ведёт к увеличению частичного положительного заряда, а это, в свою очередь, активизирует нуклеофильную атаку кислорода фенольной группы на углерод карбоксильной группы уксусного ангидрида с последующим отщеплением уксусной кислоты.

6. В синтезе используют  $94 \text{ г}/94 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} = 1 \text{ моль}$  фенола; все реактивы по всем стадиям берут количеством 1 моль; выход по первым двум стадиям 100 %, а на предпоследней и последней стадиях выход составил 90 %, следовательно, на выходе будет 0,81 моль ацетилсалициловой кислоты, что составит:  $m = 0,81 \text{ моль} \cdot 180,2 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} = 146 \text{ г}$ .

За определение системных названий веществ (А), (Б), (В), (Г), (Д) (по 0,5 балла за каждое название), но не более – 2,5 баллов

За составление графических формул соединений (А), (Б), (В), (Г), (Д) (по 0,5 балла за каждую формулу), но не более – 2,5 баллов

За составление уравнений химических реакций синтеза вещества (Д) (по 2 балла за каждое уравнение), но не более – 8 баллов

За указание лекарственного действия ацетилсалициловой кислоты – 2 балла

За обоснование малой растворимости салициловой кислоты – 2 балла

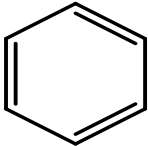
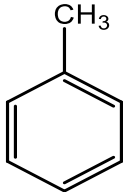
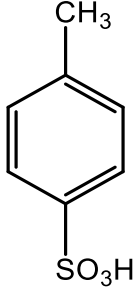
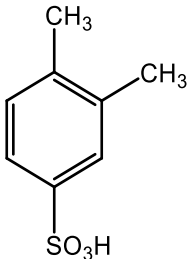
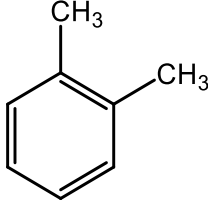
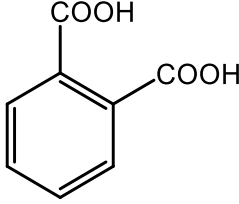
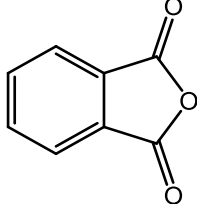
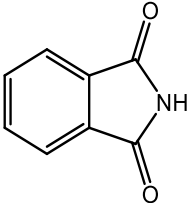
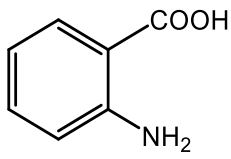
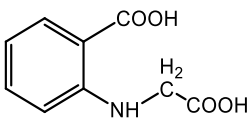
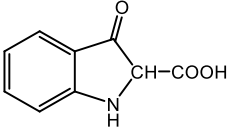
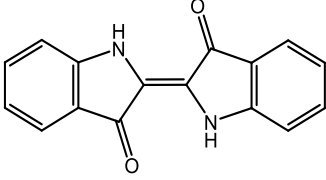
За объяснение каталитической роли серной кислоты, как источника протонов и активатора карбонильного углерода в нуклеофильной атаке – 2 балла

За определение полученной массы ацетилсалициловой кислоты – 1 балл

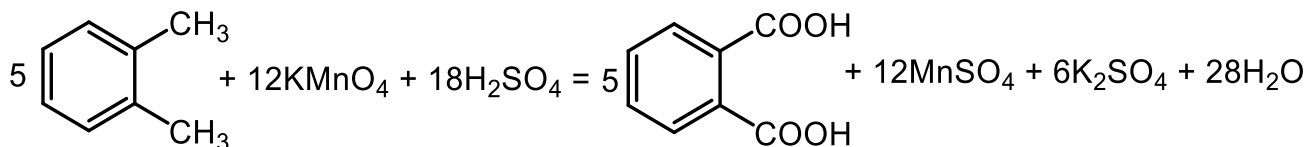
**Максимальное число баллов за задачу – 20 баллов**

### Задача 11-3. «Blue jeans». Рекомендации к решению и оценке:

#### 1. Структуры веществ:

1	2	3	4
$\text{HC}\equiv\text{CH}$			
5	6	7	8
			
9	X	10	11
		$\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$
12	13	14	Y
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$			

2. Уравнение реакции:



За установление структуры веществ с 1 по 14 по 1 баллу, всего – 14 баллов

За установление структуры вещества X – 3 балла

За составление уравнения реакции – 3 балла

**Максимальное число баллов за задачу – 20 баллов**

#### Задача 11-4. «Кхе-Кхе».

##### Рекомендации к решению и оценке:

1. Для ответа на первый вопрос обратимся к рисунку. Если половина препарата выводится из организма, значит, вторая половина препарата осталась в организме. Содержанию препарата в количестве 50% соответствует время 750 с.

2. Чтобы определить, через какое время препарат окажется нейтрально активным, воспользуемся представленной зависимостью. По определению нейтрально активным препарат становится тогда, когда его количество становится в 10 раз меньше от исходного, что соответствует содержанию в 10% через 2500 с.

3. Для реакций любого порядка константа скорости обратно пропорциональна времени, поэтому можно записать:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

Определим энергию активации реакции. Для этого выведем выражение для расчета энергии активации, если известны две константы.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = \exp\left\{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}\right\} = \exp\left\{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}\right\}$$

Прологарифмируем выражение, чтобы избавиться от экспоненты:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

Выразим энергию активации реакции:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

Заменим отношение констант скорости отношением значений времени протекания реакций и вычислим энергию активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{t_1}{t_2}}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 313 \cdot \ln \frac{27}{3}}{313 - 293} = 83700 \text{ Дж/моль}$$

Аналогично можно записать и для другой пары констант:

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a(T_3 - T_1)}{RT_1T_3} = \frac{83700 \cdot (328 - 293)}{8,31 \cdot 293 \cdot 328} = 3,67$$

Откуда:

$$\frac{k_3}{k_1} = e^{3,67} = 39,22$$

Тогда:

$$t_3 = t_1 \frac{k_1}{k_3} = 27 \cdot \frac{1}{39,22} = 0,69 \text{ (мин)} = 41 \text{ (с)}$$

4. Да, полное выведение препарата из организма возможно. Со временем молекулы распадаются, а клетки организма постоянно обновляются, поэтому единичные вещества способны надолго задерживаться и накапливаться.

<i>За расчет времени выведения половины препарата из организма</i>	<i>– 1 балл</i>
<i>За расчет времени достижения нейтральной активности</i>	<i>– 2 балла</i>
<i>За написание выражения отношения констант и времен</i>	<i>– 2 балла</i>
<i>За выражение для расчета энергии активации</i>	<i>– 5 баллов</i>
<i>За вычисление энергии активации</i>	<i>– 2 балла</i>
<i>За нахождение отношения констант <math>k_3</math> и <math>k_1</math></i>	<i>– 2 балла</i>
<i>За расчет времени протекания реакции при 55°C</i>	<i>– 2 балла</i>
<i>За ответ о выведении препарата</i>	<i>– 1 балл</i>
<i>За ответ о выведении препарата с пояснением (указание на распад и обновление)</i>	<i>– 3 балла</i>

**Максимальное число баллов за задачу – 20 баллов**  
**Максимальное число баллов за задачи 11 класса – 80 баллов**